

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-048470  
 (43)Date of publication of application : 21.02.1995

(51)Int.Cl.

C08J 9/26  
 D01D 5/06  
 // C01D 5/00

(21)Application number : 05-211097

(71)Applicant : NISSHINBO IND INC

(22)Date of filing : 04.08.1993

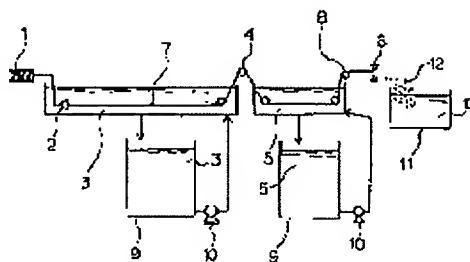
(72)Inventor : SATOU TAKAYA  
 UEHARA TSUTOMU  
 TAKENISHI SOICHIRO  
 MINAMI SHIGENORI

## (54) HOLLOW CELLULOUS SPONGE AND PRODUCTION THEREOF

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To continuously obtain the sponge of a hollow structure useful as a culture carrier, etc., for a microorganism by adding reinforcing fiber and crystalline Glauber's salt to viscose, extruding the resultant mixture through a die, coagulating the mixture and then regenerating the sponge under specific conditions.

**CONSTITUTION:** This product is obtained by initially adding reinforcing fiber and crystalline Glauber's salt to viscose, extruding the resultant mixture into a concentrated salt solution (preferably an ammonium chloride solution), coagulating the mixture, then heating the prepared formed body or treating the formed body with an acid, thereby regenerating the cellulose xanthate into cellulose, taking out the sponge in a state of only the regenerated vicinity of the surface of the sponge and finally eluting and removing the unregenerated viscose and Glauber's salt in the sponge. The product has voids in an area of  $\geq 3\%$  based on the cross-sectional area in the cross section vertical to the major axial direction. Specifically, e.g. the mixture is extruded through a die 2 into the concentrated salt solution 3 and the produced formed body 7 is then heat-treated in the second bath 5 composed of the hot concentrated salt solution. The unregenerated mixture in the formed body is further regenerated to wash the regenerated sponge with water in a water washing bath 11.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-48470

(43)公開日 平成7年(1995)2月21日

(51)Int.Cl.<sup>a</sup>  
C 0 8 J 9/26  
D 0 1 D 5/06  
// C 0 1 D 5/00

識別記号 101  
府内整理番号 7310-4F  
Z 7199-3B

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全10頁)

(21)出願番号 特願平5-211097

(22)出願日 平成5年(1993)8月4日

(71)出願人 000004374  
日清紡績株式会社  
東京都中央区日本橋人形町2丁目31番11号  
(72)発明者 佐藤 嘉哉  
東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清  
紡績株式会社東京研究センター内  
(72)発明者 上原 勉  
東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清  
紡績株式会社東京研究センター内  
(72)発明者 竹西 壮一郎  
東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清  
紡績株式会社東京研究センター内  
(74)代理人 弁理士 井上 雅生

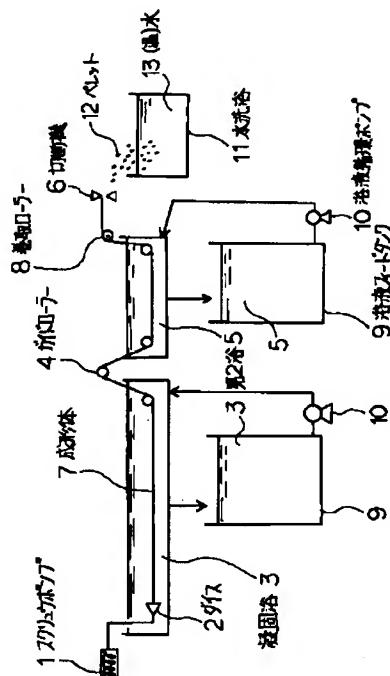
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 中空セルローススポンジおよびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 空隙断面積3%の中空形状のセルローススポンジ成形体及びその連続的製造方法を提供する。

【構成】 ビスコースに補強纖維と結晶芒硝を添加した混合物を濃厚塩溶液を用いて凝固させ、次いで加熱又は酸によりスポンジの表面付近のみを再生し、次いで未再生のビスコースと芒硝の溶出除去を行う中空スponジの製造方法及び3%以上の空隙断面積を有する中空セルローススponジ。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビスコースに補強繊維と結晶ほう硝を添加した混合物を任意の形状の孔を有するダイスより押出して凝固、再生して得られるセルローススポンジの長軸方向に垂直な断面に、断面積の3%以上の空隙を有することを特徴とする中空セルローススポンジ。

【請求項2】 ビスコースに補強繊維と結晶ほう硝を添加した混合物を濃厚塩溶液中に押出して凝固させ、ついで加熱あるいは酸によりセルロースサンテートをセルロースに再生させる製造方法において、再生の際、スポンジの表面付近のみが再生された状態でとりだし、ついで未再生のビスコースとほう硝の溶出除去を行う中空スポンジの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はビスコースに補強繊維と結晶ほう硝を添加した混合物をストランド状(紐状)あるいはリボン状(短冊状)に成形した後、凝固、再生およびほう硝の洗いだしをして得られるストランド状、リボン状又はそれらを任意の形に切断して得られるセルローススポンジ成形体で、とくに成形体の中心付近にスポンジ多孔層とは異なる空隙を有する中空セルローススポンジ(多孔体)およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】セルローススポンジは親水性の高分子であるセルロースを基材としているため、吸水性が大きく、その特性を活かして自動車や食器洗い用の洗浄具として用いられている。

【0003】また、最近ではセルローススポンジの生体適合性の高さや表面積の大きさに注目して、微生物や菌類、植物などの培養担体としての利用例も報告されている(例えば、特開昭52-65045、特開昭52-136990、特開昭60-87225、特開平03-290112など)。

【0004】又、セルロースの水酸基を利用し酵素を化学的に固定した生体触媒(固定化酵素)の研究も大きな進展をみせており(例えば、文献:バイオテク便覧1991(通産資料調査会)、特開昭63-188386)、セルローススポンジの新たな用途展開は著しい。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は微生物、菌類、動植物細胞や植物自体の培養担体などとして使用可能な中空構造を有するセルローススポンジならびにその製造方法に関するものである。

【0006】培養担体として、セルローススポンジを用いる場合、必ず大きな問題となるのは、セルローススポンジのスキン層である。

【0007】ここでいうスキン層とは、セルローススポンジの断面において、染色性の差あるいは顕微鏡的観察

においてスポンジ内部の多孔質コア部分とは明らかに異なる、皮膜厚さ0.1又は1μm以上の緻密な皮膜層をさす。

【0008】このスキン層は、ビスコース中のセルロースサンテートが熱あるいは酸によってセルロースに再生される際、成形体内部と成形体表面で再生反応の進行が著しく異なるために、かかる緻密なスキン層が形成されるものと考えられる。

【0009】スキン層は内部の多孔層と異なり水や空気の導通性が著しく低く、また柔軟性も低いためこのスキン層の存在によってスポンジ全体の吸水性や柔軟性が著しく阻害される。

【0010】スキン層を有するスポンジはスキン層の液体、気体透過性が低いために、例えば水中に投じたとき極めて沈降性が悪く、このようなスポンジを水中で沈降させるためには長い時間をして内部への水の浸透を待つか、あるいはスポンジを水中で物理的に圧縮、復元させて水の浸透を促進せねばならず、速やかな水中沈降性を要求される用途、例えば微生物培養担体に用いることは困難である。

【0011】微生物や酵素の担体として用いる場合、基質(微生物や酵素が物質生産を行う際の原料)や栄養は一般に水に溶けており、担体に固定された微生物あるいは酵素に対し水溶液として供給される。

【0012】担体の外と内の液体の循環がスムーズに行われ、かつ担体内部で溶液の拡散がスムーズである事は、担体にとって重要な性能のひとつである。固定化された微生物や酵素にはいつも新しい溶液(基質や栄養を含む)が供給されなければならない。

【0013】従って、微生物や酵素の担体としてセルローススポンジを用いる場合、スキン層の除去は不可欠である。

【0014】スキン層の除去は現在のところ切断による皮剥き法に頼らねばならず、コスト的負担が大きく、また小径のスポンジ成形体(スポンジチップ)のスキン除去は極めて困難である。

【0015】そこで、本発明者らは、先に鋭意研究を重ね、ビスコースに補強繊維と結晶ほう硝を添加した混合物の成形を加熱によるものではなく、濃厚塩溶液による脱水凝固作用を用いることで、スキン層の無いセルローススポンジが製造可能であることをつきとめ、かつその生産性にも鑑みて、該当するスキン層の無いセルローススポンジを連続的に生産できる方法をみいだした(特願平5-77526)。

【0016】そして、本発明者らは、さらに研究を進めた結果、担体の外部と内部の液体の循環がスムーズに行われ、かつ担体内部で溶液の拡散がよりスムーズに行なわれる為には、スキン層の除去のみならず、担体を中空構造にすべきであるという結論に達し(図1)、本発明を完成した。

## 【0017】

【課題を解決するための手段】本発明は、

(1) ビスコースに補強纖維と結晶ぼう硝を添加した混合物を任意の形状の孔を有するダイスより押出して凝固、再生して得られるセルローススponジの長軸方向に垂直な断面に、断面積の3%以上の空隙を有することを特徴とする中空セルローススponジ。

【0018】(2) ビスコースに補強纖維と結晶ぼう硝を添加した混合物を濃厚塩溶液中に押出して凝固させ、ついで加熱あるいは酸によりセルロースザンテートをセルロースに再生させる製造方法において、再生の際、スponジの表面付近のみが再生された状態でとりだし、ついで未再生のビスコースとぼう硝の溶出除去を行う中空スponジの製造方法、である。

【0019】以下詳細に説明する。

【0020】セルローススponジ担体は連続気泡多孔体から形成されてはいるが担体内部では、気孔(セル)を形成しているセルロースの壁が多数存在する為、溶液の拡散性や、循環性がセルロースの壁によって妨げられる傾向は否めない。

【0021】さらに、微生物や酵素の固定化担体として用いる場合、スponジに固定化された微生物や酵素に不可欠な基質や栄養は主としてスponジ成形体の外表面から供給されると考えられる。

【0022】そこでスponジ内部での液体の拡散性の向上と同時に、スponジ成形体の外表面積を大きくすることが望ましい。

【0023】液体のスponジ内部、外部間の液体循環性が良いということは、固定された微生物や酵素が生産した物質や微生物あるいは酵素が放出する気体(ガス)が速やかに担体外部に放出、拡散されるという点においても有利である。

【0024】中空スponジチップとする事によって、スponジ内部、外部間の物質循環性の向上がなしとげられる。

【0025】多孔層の孔径や孔径分布が全く同じと仮定したとき、もちろん、スponジ担体を非常に細かなチップに切断すれば、スponジ単位重量あたりの外表面積は増大する。

【0026】しかしあまりに細かなチップはその取り扱いが煩雑になる。従って、おのずとその用途によりチップのサイズは規定される。また、使用上の限界まで、チップを細かくした場合でも、中空化することによってさらにその表面積は増大される。

【0027】例えば直径5mm、長さ5mmのスponジチップ(図2)と直径5mm、長さ5mmで直径2.5mmの中空部を有するスponジチップ(図1)とで、その外表面積を比べると中空のチップの物が約25%大きな外表面積を有していることが簡単な計算からわかる。

【0028】外表面積の差は、チップの長さが長くなれ

ばなる程、増大する。従って、中空スponジストランド(ひも状)を製造する技術の探求が必要となる。

【0029】一方、一般にセルローススponジを製造するためには金型加熱法が採用されている。

【0030】即ち、ビスコースに補強纖維と結晶ぼう硝を添加した混合物を金型に充填し、加熱凝固、加熱再生させた後、酸を用いてビスコースをセルロースに完全再生し、水または温水を用いてぼう硝を洗い出す方法である。

【0031】詳しくは、ビスコースに対し補強纖維及び結晶ぼう硝を添加混合し、得られた混合物を所要形状に成形し、これを加熱凝固、加熱再生させた後、酸性水溶液と接触させて、セルロースを完全再生し、次いで、水洗、乾燥することによって製造される。

【0032】ビスコース混合物を凝固、再生させるための加熱温度は、90~100°Cの温度が一般に採用され、その処理時間は約2時間程度である。

【0033】ビスコースに添加する補強纖維の量は、ビスコース中のセルロースに対し、1~50重量%となる量である。

【0034】また、ビスコースに添加する結晶ぼう硝の平均粒径は、一般的には、1~5mmであり、その添加量は、目的とするスponジの密度に応じて適宜決め、一般にはビスコース中のセルロースに対し、30~60倍重量となる量である。

【0035】その添加量割合が多ければ、スponジの密度は低下し、柔軟性は向上するが強度は低下する。

【0036】一方、その添加量割合が少なければ、スponジの密度は高くなり、強度は大きくなるが、柔軟性が低下する。

【0037】ビスコースに添加した結晶ぼう硝は、後続の再生工程や、水洗工程でスponジから溶出除去される。

【0038】ビスコーススponジを製造する場合、ビスコースに対しては、必要に応じ、さらに、着色剤等の他の補助成分を添加することができる。

【0039】以上の如き金型加熱法では、ストランド状、リボン状のセルローススponジを製造するためには、ブロック状スponジを製造した後、シート状、リボン状に切断しなくてはならず、生産性に劣る。とくに、スponジチップ(例えばスponジの大きさが1cm<sup>3</sup>程度以下のチップ状スponジ)を得るには多大な切断コストが必要となる。

【0040】まして、中空スponジを、あとから穴を開ける方法で製造することなど、その費用の面で工業的に困難と考えられる。

【0041】スponジがストロー状で長くなればなる程、その困難さは増すであろう。そこで、本発明の目的は、簡便に中空セルローススponジを製造する方法を提供する事にある。

【0042】以下に詳しく説明するが、これらの方法はいずれも連続的な中空セルローススponジ製造法を基本としたものである。

【0043】本発明のスキンレス中空セルローススponジは、図3に示すごとく、ビスコースに補強纖維とぼう硝を添加した混合物をスクリュウポンプ1等を用いてダイス2から濃厚塩溶液3に押し出し、成形した後、再生を行い、その際スponジの表面付近のみが再生された状態でとりだし、次いで未再生のビスコースとぼう硝の溶出除去を行うことを基本としている。

【0044】①リボン状、ストランド状等への成形（塩溶液による凝固成形）。

②成形されたスponジ原液成形体の熱あるいは酸による部分的な再生。

③中心部未再生のビスコース（スponジ原液）とぼう硝を洗い出す。

【0045】という3工程によって本発明はなしとげられ、本発明の最大の特徴は、第②工程の再生速度と再生時間の調整により、スponジ原液成形体の内部が再生を受ける前に第③工程において未再生のビスコースをぼう硝とともに洗い流してしまう事にある。

【0046】本発明のセルローススponジは長軸方向に垂直な断面に、断面積の3%以上の空隙を有することを特徴とする。

【0047】3%未満では担体内部での溶液の拡散がスムーズではない。また、上限は90%で、90%以上ではストロー様のものとなり、周囲の皮はスponジ状にならない。

【0048】原料ビスコースに使用するセルロースの原料は特に限定されない。パルプ、綿、麻などが使用可能である。原料ビスコース中のセルロース濃度は特に限定されないが、一般的に5~13重量%の範囲でビスコースが調整されることが多い。

【0049】ビスコース中のアルカリ濃度は最低でも3重量%は必要である。3重量%より低いアルカリ濃度では、セルロースサンテートの溶解が不十分になる。アルカリ濃度の上限は限定しないが、20重量%より高く設定することは経済的でない。

【0050】原料ビスコース粘度は、特に制約されていないが、20ポイズより低い粘度では、結晶ぼう硝の練り込み混合の際、ぼう硝の沈降が生じ得られる成形スponジの多孔分布は不均一となり、その強度は弱く、また湿潤時は柔軟性に富むものの、乾燥するともろくなる傾向を示す。

【0051】一方150ポイズより高い粘度では補強纖維およびぼう硝をビスコースに混合分散させると、混合分散性が悪くなり、得られるスponジは一般的に多孔分布が不均一な硬いものとなる。

【0052】ビスコースに含まれるセルロースサンテートのガンマ価（100グルコース残基あたりに導入され

た二硫化炭素基（サンテート基）の量）はガンマ価で20から150程度の範囲が好ましい。

【0053】ガンマ価が20未満の場合はぼう硝の練り込みによってセルロースサンテートの溶解性が著しく低下し、ビスコースに補強纖維と結晶ぼう硝を添加した混合物の流動性が低下し、スクリュウポンプ等を用いたダイスからの押し出しが不可能となる。

【0054】γ価150超では後述の第2浴におけるスponジ原液成形体の再生反応が著しく遅くなり、連続生産性は低下する。

【0055】ビスコースに添加する補強纖維の量は、ビスコース中のセルロースに対し、1~50重量%となる量である。

【0056】1%未満では満足な補強効果が得られないし、逆に50%より大量の補強纖維を投入すると、スponジマトリックス全体にしめる補強纖維の量が多すぎてスponジ本来の柔らかさが阻害されてしまう。

【0057】補強纖維として綿、レーヨン、麻、絹などの天然纖維や半合成纖維ならびにポリエステル、ナイロンなどの合成纖維が使用可能である。

【0058】補強纖維の種類、纖維長、太さは特に限定されない。ぼう硝は、補強纖維とビスコースとの混合物に添加混合される。

【0059】なお順序は特に限定はしない。ただ、補強纖維はビスコース中では比較的容易に分散するが、ビスコース・結晶ぼう硝混合液中では混合液粘度が高いために分散しにくい。

【0060】取り扱い上、補強纖維、ぼう硝の順で添加した方が補強纖維の分散効率がいい。

【0061】結晶ぼう硝はスponジの気泡構造を形成する手段であり、その平均粒径は0.01~5mm程度である。ビスコース中のセルロースの量に対し2.5~6.5倍重量を用いる。

【0062】スponジの柔軟性は結晶ぼう硝の粒径によって大きく変化するので、その粒径はスponジの使用目的に応じて適宜決定する。

【0063】スponジの柔軟性と強度は結晶ぼう硝の粒径によって大きく変化する。同じぼう硝添加量で製造したスponジに於いて、大きな粒径のぼう硝を用いたスponジと小さな粒径のぼう硝を用いたスponジを比較すると、前者の方が柔らかさに富み、より小さい力で圧縮できる。

【0064】しかし、引き裂き強度、引張強度は後者の物より弱くなる。逆に、後者のスponジは前者のスponジより柔軟性が劣るもの、強度は高い。

【0065】ビスコースに添加した結晶ぼう硝は後続の再生工程や、水洗工程でスponジから溶出除去される。上記の如き組成の混合物をダイスから濃厚塩溶液の凝固浴中に押し出し成形する。

【0066】凝固浴として用いることのできる塩はス

ンジ原液から水分を脱水し、原液を凝固できるもので、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、硫酸亜鉛、硫酸マグネシウム、重亜硫酸ソーダ、リン酸ソーダ、リン酸アンモニウム、珪酸ソーダ、チオ硫酸ソーダ、重炭酸ソーダ、重炭酸アンモニウム、脂肪酸ソーダ塩、ナトリウムベンゼンスルフォネート等であるが、単独あるいは適宜混合して用いることができる。

【0067】特に塩化アンモニウムが高い脱水力を有し、本発明の凝固目的には非常に優れた性能を有していることを見出した。

【0068】塩化アンモニウムはその他に例示した如何なる塩よりも本スポンジ原液に対して強い脱水凝固作用を有する。同じ条件で試験すると、凝固時間が最も速い。

【0069】この第1浴（濃厚塩溶液）の温度は特に限定されないが、80°Cを越える温度ではビスコースの再生が著しく進行してしまうため好ましくない。

【0070】エネルギーコスト等の経済的側面を考慮しても、液温は室温と同程度の温度で行うのが好ましい。

【0071】ビスコースに補強纖維と結晶ぼう硝を添加した混合物を脱水凝固するには塩溶液の濃度はいずれの塩においても、又混合して用いる場合においても、合計で20重量%以上の濃度が必要である。上限は飽和量までである。

【0072】塩溶液の濃度が高くなればなるほど凝固に要する時間は短縮される。押し出し成形体の形状や大きさは特に限定されるものではないが、大きさが大きくなればなるほど塩溶液での脱水時間、即ち凝固に要する時間が長く必要となる。

【0073】例えば、パルプ原料として針葉樹クラフトパルプを用いてこれを通常の方法でアルカリ浸漬、圧搾、粉碎して、70°Cで3時間老成した後、パルプ重量に対して56重量%の二硫化炭素を反応させセルロースザンテートを得、このセルロースザンテートを水酸化ナトリウム水溶液に溶解しセルロース濃度9%、アルカリ濃度9%のビスコースを得る。

【0074】このビスコースを20°Cで10時間熟成してガンマ価8.0のビスコース原液とした後、ビスコース100部に補強纖維として平均纖維長約7mm、太さ1.5デニールのセルロース纖維0.9部を加え、さらに、平均粒径70ミクロンの結晶ぼう硝10水塩を360部加えて10分間、2軸ニーダーを用いて混練りして得られるスポンジ原液を30%塩化アンモニウム水溶液に直径6mmのホールから押し出す場合、完全凝固に要する時間は約1分であるが、直径10mmの場合は約2分の時間を要する。

【0075】また、30%塩化アンモニウム水溶液30リットルで上記のスポンジ原液30リットルを連続的に脱水凝固することが出来た。

【0076】目的量のビスコースに補強纖維と結晶ぼう硝を添加した混合物を目的の大きさに成形するのに必要な塩溶液の濃度および量、並びに凝固に必要な時間は、簡単な予備凝固試験によって容易に求め得る（実施例参照）。

【0077】上記のスポンジ原液を直径6mmのホールから押し、従来法で熱により完全凝固させようすると少なくとも約1時間を要する（例えば、特開平03-52938、特開平02-135234）。

【0078】これに比べ本発明の方法では、例えば1～2分のきわめて短い凝固時間で目的物を得ることが可能である。ついでこの成形体7を第2浴5で再生して中空セルローススポンジとする。

【0079】この第2浴における再生度のコントロールが本発明の中心をなす。第2浴におけるセルロースへの再生は、熱あるいは酸処理によって行うことができる。

【0080】熱によって再生する場合は第2浴に熱濃厚塩溶液を用いる。塩としては塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、硫酸亜鉛、硫酸マグネシウム、重亜硫酸ソーダ、リン酸ソーダ、リン酸アンモニウム、珪酸ソーダ、チオ硫酸ソーダ、重炭酸ソーダ、重炭酸アンモニウム、脂肪酸ソーダ塩、ナトリウムベンゼンスルフォネート等を用いることができ、溶液の塩濃度はいずれも飽和濃度で用いるのが好ましい。

【0081】飽和になっていない場合、第2浴でぼう硝あるいは未再生のビスコースが浴中に溶出する恐れがある。

【0082】その結果、スポンジの空隙に不均一が生じるため、この点からも第2浴は飽和であることが望ましい。

【0083】中空部の形成は浴の温度および浴中のストラントの滞留時間をコントロールすることによりストラントの再生状態を変化させることで成し遂げられる。基本的に再生はスポンジストラントの外側から順次進行していく。

【0084】そこでストラントの表面付近が再生されて、なおかつストラントの中心部分が未再生の時にストラントを第三浴に移して、第三浴で未再生のビスコースと気孔形成のために添加したぼう硝を洗浄流去することで中空部を形成させる（図4～7）。この方法で得られた中空スポンジの写真を図8に示した。

【0085】図4は成形体14の長軸方向に垂直な平面16で切った断面15の説明図である。

【0086】図5は第1浴直後のスポンジ原液成形体（ストラント）断面の模式図である。黒色部分がビスコース18、白色部分が結晶芒硝19を示す。

【0087】図6は第2浴でストラント表面付近のみが再生を受けた状態の断面模式図である。白い角状部が芒硝を示し、白地部が再生されたビスコース部19を示

す。

【0088】図7は、第3浴で芒硝と中心部の未再生ビスコースを溶出して得られた中空スponジの断面模式図である。

【0089】熱による再生速度は温度が高ければ高いほど早く進行する。余りに高い温度では再生が速やかに進行し過ぎるために中心部までも再生を受けてしまい目的とする中心部を未再生のまま残す制御が難しくなる。一方、逆に余りに低い温度では再生に時間がかかりすぎてしまう。好ましくは40°Cから100°Cの範囲で行うのがよい。

【0090】もちろん温度を高く設定した場合は、浴中の滞留時間を低下させればよく、また温度が低い場合は滞留時間を長くすればよい。

【0091】ストランドの径と温度、滞留時間を適宜変更した予備試験を行えば、容易に目的の中空スponジを作るための最適条件が決定できる（実施例参照）。

【0092】酸を添加した第2浴を用いても目的とする中空スponジを製造することが可能である。

【0093】酸を用いて再生を行う場合は第2浴の濃厚塩溶液にさらに酸として、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸などの鉱酸や酢酸、蟻酸、クエン酸、ピルビン酸、ベンゼンスルフォン酸などの有機酸を添加して行う。

【0094】酸の濃度は特に限定されないが0.5—20重量%程度が望ましい。特に酸濃度が20%より高い場合はセルロース主鎖の分解を生じ、得られるスponジの強度低下を招く。酸はこの場合熱による再生を補助する形で作用する。

【0095】熱を用いて再生を行い中空スponジを製造する場合その浴温は40°Cから100°Cの範囲で行うのがよい事を先に述べた。

【0096】例えば温度が25°C程度の2浴にスponジストランドを浸漬しても殆ど再生は起こらないわけであるが、しかしこの浴液に硫酸を数%程度添加することによりきわめて速やかに再生反応が生じる。

【0097】酸が共存する場合も液温が高くなればなるほど再生は早くなることは同じである。

【0098】したがって酸を添加した第2浴液を使用して所望の中空スponジを製造しようとする場合は第2浴の温度、スponジストランドの浴中滞留時間に加えて、酸濃度の調節をする必要がある。いずれの条件も実施例に示した様に簡単な予備試験により決定できる。

【0099】さらに、スponジ原液成形体の再生の受け易さは、添加するぼう硝の量、原料となるビスコースの総アルカリ量、ビスコースのγ価、等の影響をうける。

【0100】多量のぼう硝を添加したスponジ原液成形体の方が、少ない添加量の成形体より再生を受けやすい。

【0101】総アルカリ量、並びにγ価の低いビスコースを使用したスponジ原液成形体の方が高いものより再

生を受け易い。

【0102】したがって所望の中空スponジを製造するためには第2浴の組成、条件のみならずスponジ原液成形体の組成も考慮せねばならない。

【0103】しかし、通常、スponジ原液成形体の条件を固定し第2浴の温度、滞留時間、酸を用いる場合はその酸濃度の調製のみで十分目的を達成できる。

【0104】第2浴を出たストランドは第3浴に移され、ここでぼう硝の洗い出しと、未再生のビスコースの洗いだしを行い、中空化される。

【0105】この時、2浴と3浴の間に適当な切断機を設置してストランドをカットすれば中空スponジペレットが得られる（図3）。

【0106】切断を行う事なく3浴で洗い出しの処理を行えばストロー状の中空スponジ繊維が作成可能である。

【0107】以下に実施例を示し、本発明を具体的に説明する。%及び部は特に断わりのない限り、重量基準である。

【0108】

【実施例1】

（セルローススponジ製造用ビスコースの製造）パルプ原料として針葉樹クラフトパルプを用いてこれを通常の方法でアルカリ浸漬、圧搾、粉碎して、70°Cで3時間老成した後、パルプ重量に対して56重量%の二硫化炭素を反応させセルロースサンテートを得た。

【0109】このセルロースサンテートを水酸化ナトリウム水溶液に溶解しセルロース濃度9%、アルカリ濃度9%のビスコースを得た。このビスコースを20°Cで10時間熟成してガムマ値80のビスコース原液とした。

【0110】（セルローススponジ製造用ビスコース混合物の製造）上記ビスコース100部に補強繊維として平均繊維長約7mm、太さ1.5デニールのセルロース繊維0.9gを加え、さらに、平均粒径70ミクロンの結晶ぼう硝10水塩を360g加えて10分間、2軸ニーダーを用いて混練りした。

【0111】（セルローススponジの製造）図3の凝固浴に15°Cの30%塩化アンモニウム水溶液を満たした。上記のビスコース混合物をスクリュウポンプを用いて所定の穴径を有するダイスから凝固浴に押しだし、紐状に凝固成形した。

【0112】所定時間、凝固浴に滞留させた後、連続的に第2浴に移した。第2浴は所定の組成の水溶液であり温度も所定温度に設定したものである。第2浴で所定時間滞留させた後、切断して、よく水洗しスponジチップを得た。

【0113】

【実施例2】

（セルローススponジ製造用ビスコースの製造）パルプ原料として針葉樹クラフトパルプを用いてこれを通常の

方法でアルカリ浸漬、圧搾、粉碎して、70°Cで3時間老成した後、パルプ重量に対して56重量%の二硫化炭素を反応させセルロースサンテートを得た。

【0114】このセルロースサンテートを水酸化ナトリウム水溶液に溶解しセルロース濃度9%で所定アルカリ濃度のビスコースを得た。このビスコースを20°Cで10時間熟成してガンマ価8.0のビスコース原液とした。

【0115】(セルローススポンジ製造用ビスコース混合物の製造)上記ビスコース100部に補強繊維として平均繊維長約7mm、太さ1.5デニールのセルロース繊維0.9gを加え、さらに、平均粒径70ミクロンの結晶ほう硝10水塩を360g加えて10分間、2軸二eteranganを用いて混練りした。

【0116】(セルローススポンジの製造)図3の凝固浴に15°Cの30%塩化アンモニウム水溶液を満たした。上記の混合物をスクリュウポンプを用いて直径6mmの穴径を有するダイスから凝固浴に押しだし、紐状に

凝固成形した。

【0117】所定時間、凝固浴に滞留させた後、連続的に第2浴に移した。第2浴は所定の組成の水溶液であり温度も所定温度に設定したものである。第2浴で所定時間滞留させた後、切断して、よく水洗しスポンジチップを得た。

#### 【0118】

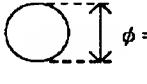
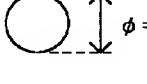
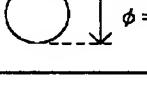
【比較例1】実施例1のセルローススポンジ製造用ビスコース混合物を直径約6mm、および、100mmの円筒形に成形し、98°Cで約2時間煮沸処理した。水洗、切断してセルローススポンジを得た。

【0119】以上の方法で得られたセルローススポンジの製造方法と断面形状の相関関係を第1、2、3表にまとめた。実施例1-1で得られた中空スポンジの写真を図8にしめす。

#### 【0120】

【表1】

第1表(1)

No.	ダイスのホール形状と サイズ (mm)	凝固浴(第1浴)	
		組成	滞留時間 (分)
実施例 1-1	 $\phi = 6 \text{ mm}$	飽和塩化アンモニウム	2
1-2	 $\phi = 6 \text{ mm}$	同上	3
1-3	 $\phi = 10 \text{ mm}$	同上	4

【0121】

【表2】

第1表(2)

No.	再生浴(第2浴)				最終セルローススポンジ の断面形状
	塩とその濃度 (%)	酸とその濃度 (%)	温度 (°C)	滞留時間 (分)	
実施例 1-1	飽和Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	使用せず	90	4	
1-2	同上	使用せず	90	6	
1-3	同上	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3%	50	3	

【0122】

【表3】  
第2表(1)

No	使用したビスコースの 給アルカリ濃度(%)	凝固浴(第1浴)	
		組成	滞留時間(分)
実施例 2-1	12	飽和塩化アンモニウム	3
2-2	5	同上	3

【0123】

【表4】  
第2表(2)

No	再生浴(第2浴)				最終セルローススポンジ の断面形状
	塩とその濃度(%)	酸とその濃度(%)	温度(°C)	滞留時間(分)	
実施例 2-1	飽和Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	使用せず	90	4	○ 外 φ=5.5 mm 内 φ=3.7 mm
2-2	同上	"	90	4	○ 外 φ=5.5 mm 内 φ=1.2 mm

【0124】

【表5】  
第3表

No	ダイスのホール形状と サイズ(mm)	凝固再生法	最終セルローススポンジの 断面形状
比較例 1-1	○ ↕ φ=6 mm	金型に充填して煮沸	○ 外 φ=5.5 mm 中空構造ではない
1-2	○ ↕ φ=10 mm	同上	○ 外 φ=5.5 mm 中空構造ではない

【0125】

【発明の効果】本発明により、中空形状のセルローススポンジ成形体を連続的に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】中空セルローススポンジ例の説明図。

【図2】スポンジチップ例の説明図。

【図3】本発明製造方法の説明図。

【図4】中空セルローススポンジの断面の説明図。

【図5】第1浴直後のスポンジ原液成形体(ストランド)断面の模式図。

【図6】第2浴でストランド表面付近のみが再成をうけ

た状態のスポンジ原液成形体(ストランド)断面の模式図。

【図7】第3浴で芒硝と中心部の未再生ビスコースを溶出して得られた中空スポンジの模式図。

【図8】実施例1-1で得られた中空スポンジ繊維の形状の写真。

【符号の説明】

1 スクリュウポンプ

2 ダイス

3 凝固浴(濃厚塩溶液)

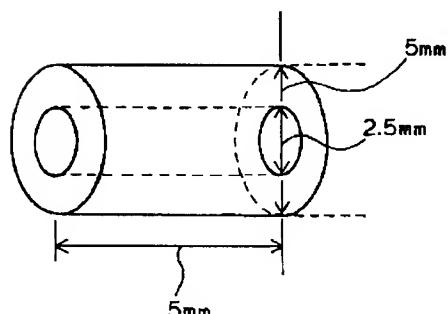
4 ガイドローラー

5 第2浴  
 6 切断機  
 7 ビスコースに補強纖維と結晶ばう硝を添加した混合物の成形体  
 8 卷取ローラー<sup>1</sup>  
 9 溶液フィードタンク  
 10 溶液循環ポンプ  
 11 水洗浴  
 12 カットされたスポンジペレット

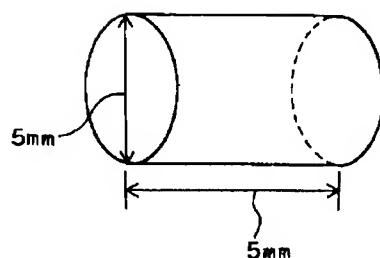
13 水あるいは温水  
 14 成形体  
 15 断面  
 16 垂直平面  
 17 結晶芒硝  
 18 ビスコース  
 19 再生されたビスコース部  
 20 スポンジ状多孔層  
 21 中空孔

【図1】

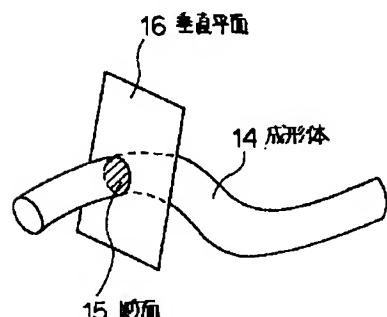
【図2】



【図4】

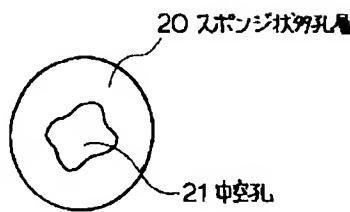
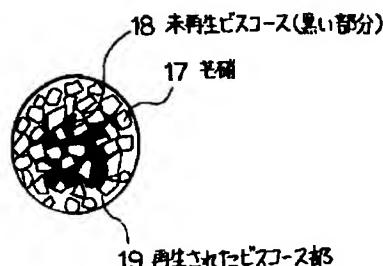
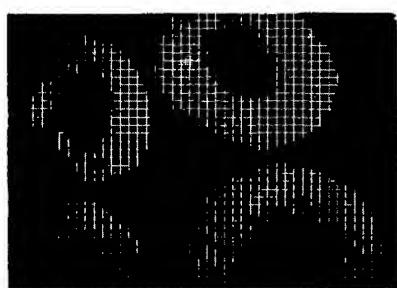


【図5】

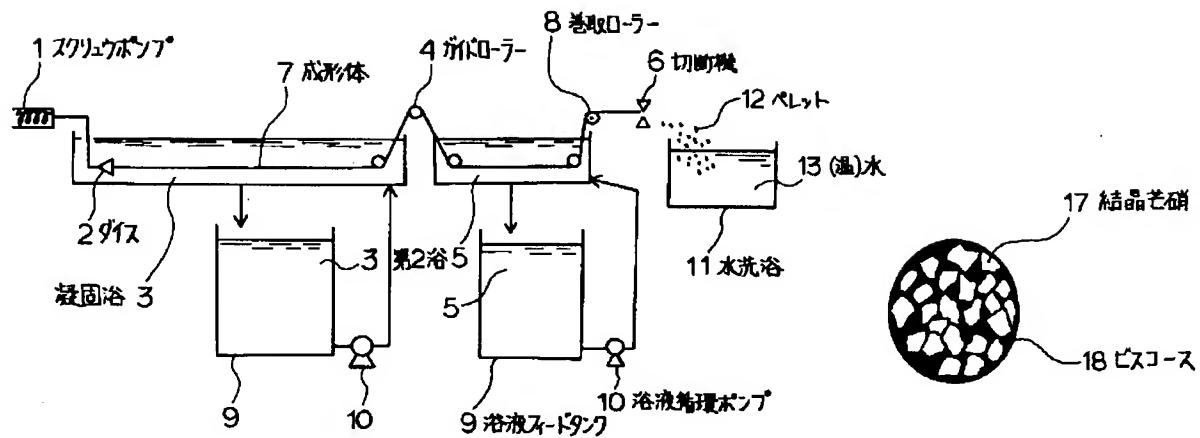


【図6】

【図7】



【図3】



【図5】

フロントページの続き

(72) 発明者 皆見 重徳

東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清  
紡績株式会社東京研究センター内